

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 795 953

(21) N° d'enregistrement national :

99 08961

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/075, A 61 K 7/08

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.07.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.01.01 Bulletin 01/02.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : DUBIEF CLAUDE et RESTLE SERGE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITIONS COSMÉTIQUES CONTENANT UN FRUCTANE CATIONIQUE ET UN AGENT CONDITIONNEUR ET LEURS UTILISATIONS.

(57) L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un fructane cationique et au moins un agent conditionneur.

Cette association apporte des propriétés cosmétiques (démêlage, douceur) nettement améliorées par rapport aux propriétés obtenues avec l'un ou l'autre des constituants utilisés seul.

Ces compositions sont utilisées notamment pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau.

FR 2 795 953 - A1



COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN FRUCTANE CATIONIQUE ET UN AGENT CONDITIONNEUR ET LEURS UTILISATIONS.

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant
5 dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent conditionneur et au moins un fructane cationique.

Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements
10 mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des
15 polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques mentionnés ci-dessus s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés, de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène
20 de la racine à la pointe).

En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion
25 interfibrés affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des agents conditionneurs, ne donnent pas complètement satisfaction.

30

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'un fructane comportant au moins un groupement amine avec des agents conditionneurs permet de remédier à ces inconvénients.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant un fructane cationique dans les compositions en particulier capillaires de l'art antérieur à base d'agents conditionneurs, il est possible de limiter, voire supprimer, les problèmes généralement liés à l'emploi de 5 telles compositions, à savoir en particulier l'alourdissement, le manque de lissage et de douceur, des cheveux, tout en conservant les autres propriétés cosmétiques avantageuses qui sont attachés aux compositions à base d'agents conditionneur.

Cette association apporte des propriétés cosmétiques nettement améliorées par rapport 10 aux propriétés obtenues avec l'un ou l'autre des constituants utilisé seul.

Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

15

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un fructane cationique et au moins un agent conditionneur.

20 Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un fructane cationique dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent conditionneur.

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci- 25 dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

Dans le cadre de la présente demande, on entend par agent conditionneur tout agent ayant pour fonction l'amélioration des propriétés cosmétiques des cheveux, en particulier la douceur, le démêlage, le toucher, l'électricité statique.

30

Les fructanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée 35 (augmentée ou réduite) par fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier

enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 3 à environ 60.

Les fructanes préférés contiennent essentiellement des liaisons β -2,1, tels que l'inuline.

L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou d'artichaut de

5 Jérusalem.

Par fructanes cationiques, on désigne les fructanes comprenant au moins un groupement amine.

10 Selon l'invention, on désigne par groupement amine tout groupement comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

Les groupements amines peuvent être de formules (I) , (II) ou (III)

15 $-A-N^+R_1R_2R_3$ (I) ou $-C(=NR_4)-NR_1R_2$ (III)
 $-A-NR_1R_2$ (II)

dans lesquelles

A représente un groupement alkylène en C₂-C₆ linéaire ou ramifié, qui comprend éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupes carbonyle,

20 imino, alkylimino, uréthane, hydroxyle , amino, carboxyle ou carbamoyle ;

R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou R₁ et R₂ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que

25 pipéridinyle, pyrrolidinyle, pipérazinyle, N'-alkylpipérazinyle, N'-(hydroxyalkyl)pipérazinyle, N'-(aminoalkyl)pipérazinyle hexaméthylèneamino ou morpholinyle :

R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₂-C₂₂, alkényle en C₂-C₂₂, alkynyle en C₂-C₂₂, cycloalkyle en C₃-C₂₂, aralkyle en C₇-C₂₂;

30 R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ;

De préférence, le groupe A est relié aux unités saccharides du fructane par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène desdites unités.

A peut représenter éthylène, 1,2-propylène, 1,3-propylène, 2-hydroxy-1,3-propylène, tétraméthylène, hexaméthylène, 2,2-diméthyl-1,3-propylène, 2-buténylène, 2-butynylène, 2,4-hexadiènyle, cyclohexylène, N-méthyliminodiéthylène, diiminotriéthylène, oxydiéthylène, oxydipropylène, éthylèneiminocarbonylméthylène, carbonyléthylène et 5 carboxyéthylène.

De préférence, A représente éthylène, propylène ou 2-hydroxypropylène.

De préférence, R1 et R2, identiques ou différents, désignent méthyle ou éthyle.

Les fructanes selon l'invention ont généralement un degré de substitution (nombre 10 moyen de groupement amine par unité de monosaccharide) compris entre 0,1 et 2,5 et en particulier de 0,2 à 2.

La synthèse de ces composés fructanes aminés est notamment décrite dans les demandes WO98/14482 et WO96/34017.

15

Des fructanes aminés particulièrement préférés sont obtenus par réaction de fructane et glycidylamine ou de 3-halo-2-hydroxypropylamine ou de leur sel d'ammonium correspondant.

20

Le fructane comportant au moins un groupement amine est utilisée de préférence en une quantité comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

25

Les agents de conditionnement peuvent se présenter sous forme liquide, semi-solide ou solide tels que par exemple des huiles, des cires ou des gommes.

30

Selon l'invention, les agents conditionneurs peuvent être choisis parmi les huiles de synthèses telles que les poly-oléfines, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

Les agents conditionneurs préférés selon l'invention sont les polymères cationiques et les silicones.

Les huiles de synthèse sont notamment les polyoléfines en particulier les poly- α -oléfines
5 et plus particulièrement :

- de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non.

On utilise de préférence les oligomères d'isobutylène de poids moléculaire inférieur à 1000 et leurs mélange avec des polyisobutylènes de poids moléculaire supérieur à 1000
10 et de préférence compris entre 1000 et 15000.

A titre d'exemples de poly- α -oléfines utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner les polyisobutènes vendus sous le nom de PERMETHYL 99 A, 101 A , 102 A , 104 A (n=16) et 106 A (n=38) par la Société PRESPERSE Inc, ou bien encore les produits vendus sous le nom de ARLAMOL HD
15 (n=3) par la Société ICI (n désignant le degré de polymérisation),

- de type polydécène, hydrogéné ou non.

De tels produits sont vendus par exemple sous les dénominations ETHYLFLO par la société ETHYL CORP., et d'ARLAMOL PAO par la société ICI.

20 Les huiles minérales pouvant être utilisées dans les compositions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- les hydrocarbures, tels que l'hexadécane et l'huile de paraffine ;

25 Les huiles animales ou végétales sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes
30 de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;

35 On peut également utiliser les huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote;

Les cires sont des substances naturelles (animales ou végétales) ou synthétiques solides à température ambiante (20°-25°C). Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans les huiles et sont capables de former un film hydrofuge.

5

Sur la définition des cires, on peut citer par exemple P.D. Dorgan, Drug and Cosmetic Industry, Decembre 1983, pp. 30-33.

La cire ou les cires sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de
10 Candelila, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la
cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs
telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la Société BERTIN (France),
les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées
(cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention
15 sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la
référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

Les agents conditionneurs de type polymères cationiques utilisables conformément à la
présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme
20 améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions
détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337
354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2
470 596 et 2 519 863.

25 De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression
"polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques
et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

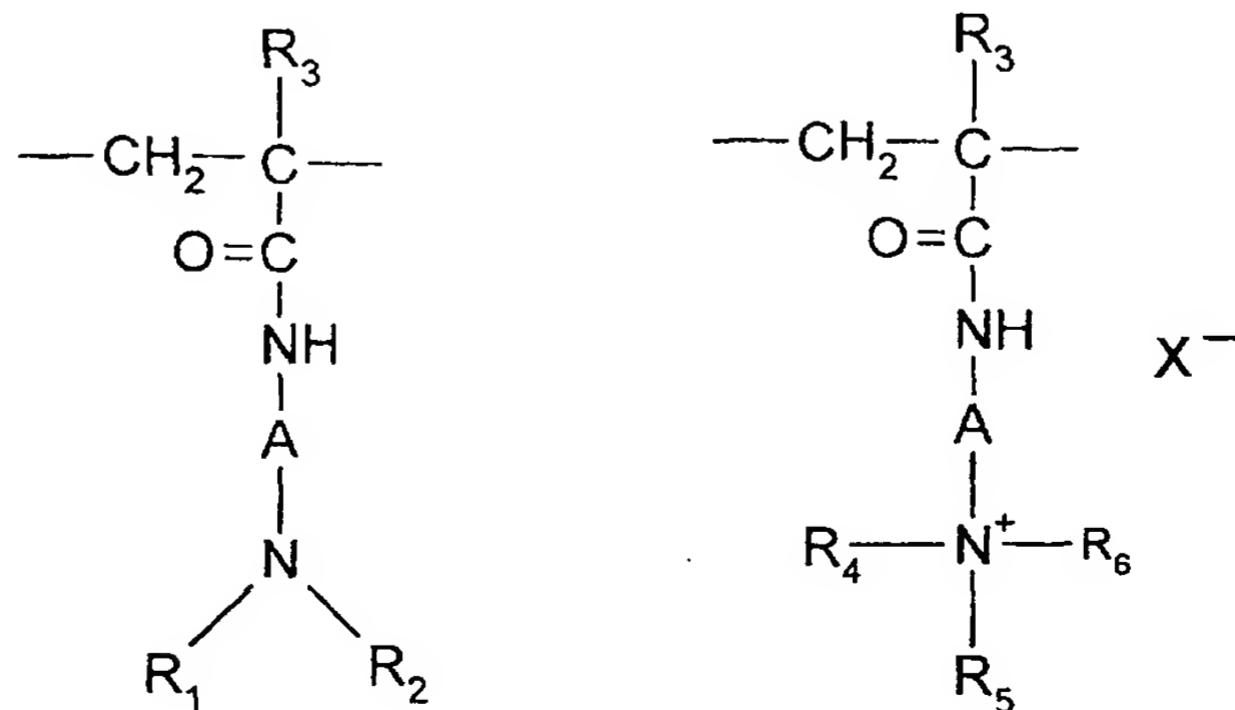
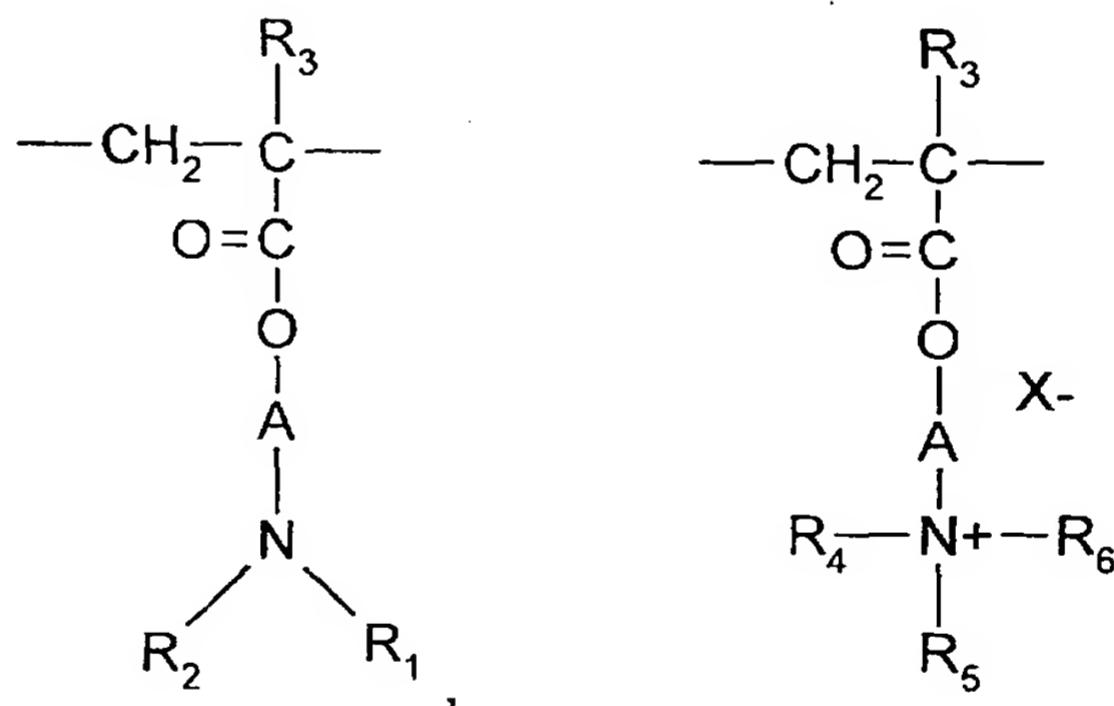
30 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs
comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires
pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un
substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

5 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire,
 10 utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou
 15 méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



dans lesquelles:

R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les

produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la 5 société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP.
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la 10 société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, 15 LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

20 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses, 25 notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

30 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

5

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polymaoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

35

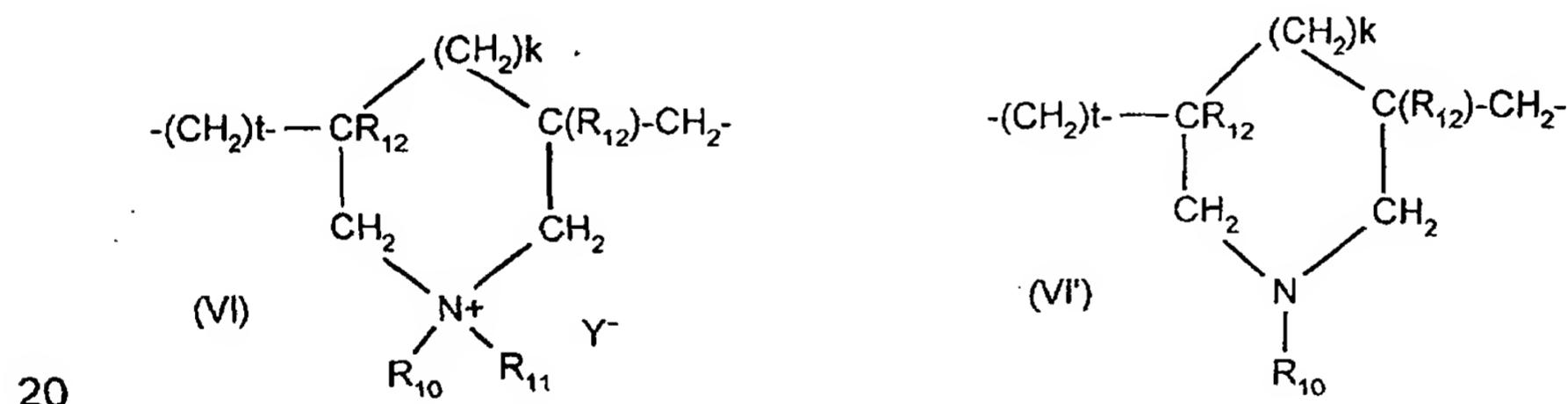
(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le 5 polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

10

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

15

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VI') :



20

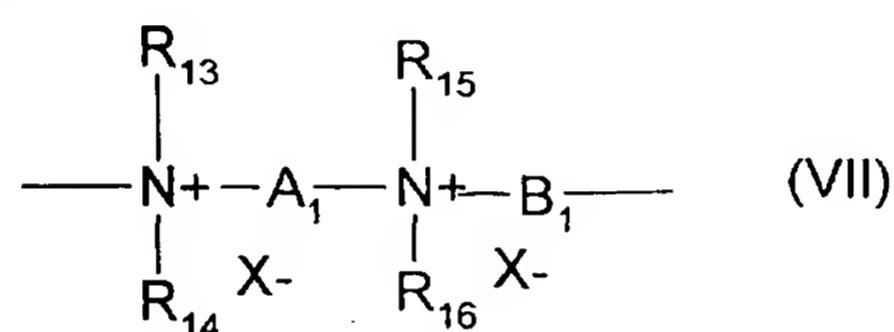
formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un 25 groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces 30 polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

10

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

15 R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que
20 l'azote ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₇-D ou -CO-NH-R₁₇-D où R₁₇ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

25 A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

30 X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A₁, R₁₃ et R₁₅ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou

hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement $(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$

dans lequel D désigne :

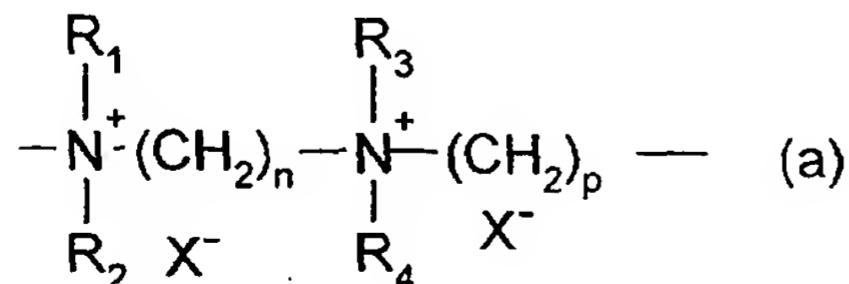
5 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :
 $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$
 $-[CH_2-CH(CH_3)-O]y-CH_2-CH(CH_3)-$
 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de
10 polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
 c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent
15 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;
 d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ;

De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

20 Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 25 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs 30 récurrents répondant à la formule :

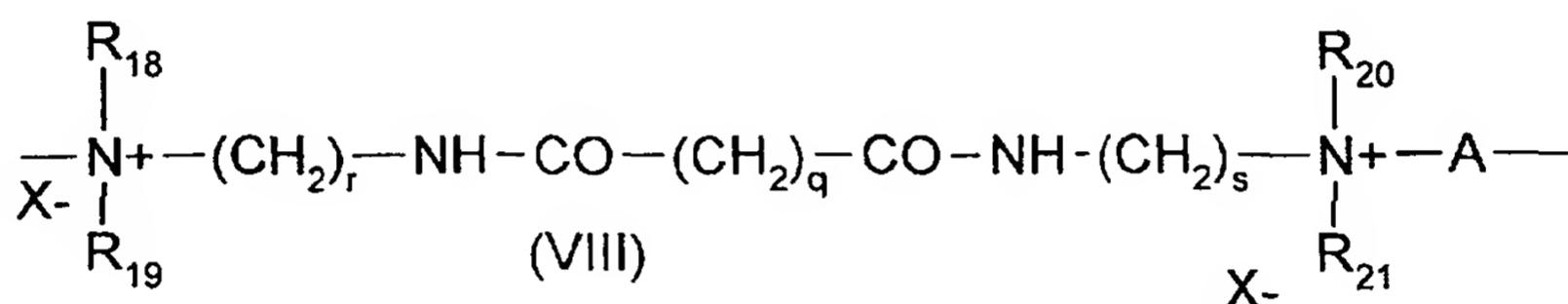


dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

5

Un composé de formule (a) particulièrement préféré est celui pour lequel R₁, R₂, R₃ et R₄, représentent un radical méthyle et n = 3, p = 6 et X = Cl, dénommé Hexadimetrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

10 (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):



formule dans laquelle :

15 R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH,

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

20 r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X^- désigne un anion tel qu'un halogénure,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

25

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

30

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

5 (13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-10 C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut 15 plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de 20 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « SALCARE® SC 95 » et « SALCARE® SC 96 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

25 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyurétylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

30 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en particulier les 35 homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthyldiallylaminium, vendus sous

les dénominations « MERQUAT 100 », « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la société CALGON, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

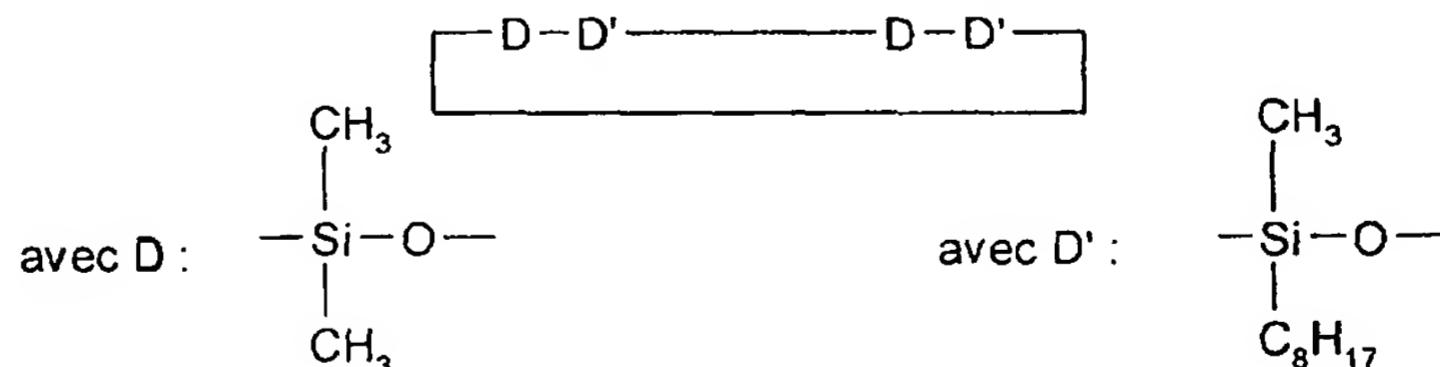
5 Les silicones utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL
10 "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement
15 encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotérasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2"
20 par RHONE POULENC, le déciaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/
25 méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotérasiloxane et de
30 tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotérasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltérasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la 5 société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement des 10 polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et des résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes parmi 15 lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à 1 m^2/s . La viscosité des silicones est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

20 Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par RHONE POULENC telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- 25 - les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHONE POULENC ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst ;
- les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

30 On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHONE POULENC .

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl (C_1-C_{20}) siloxanes.

5 Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de 1.10^{-5} à $5.10^{-2} m^2/s$ à $25^\circ C$.

Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits
10 commercialisés sous les dénominations suivantes :

- . les huiles SILBIONE de la série 70 641 de RHONE POULENC ;
- . les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de RHONE POULENC ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- 15 . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

20 Les gommes de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phényleméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les
25 polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.

On peut plus particulièrement citer les produits suivants :

- 30 - polydiméthylsiloxane
- les gommes polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/phényleméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- . les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un poly-
- 5 diméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;
- . les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce
- 10 produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;
- . les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL
- 15 ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10⁻⁶m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des

20 systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

R₂SiO_{2/2}, R₃SiO_{1/2}, RSiO_{3/2} et SiO_{4/2} dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle, ou un radical phényle.

25

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl(triméthyl siloxane).

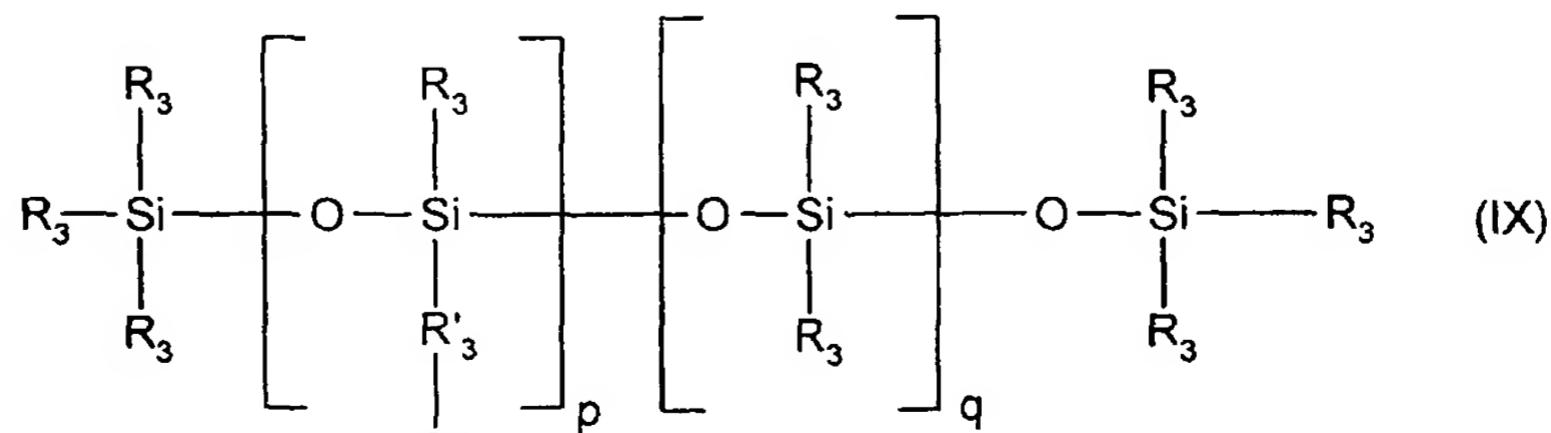
30

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

Les silicones organo modifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

5 Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

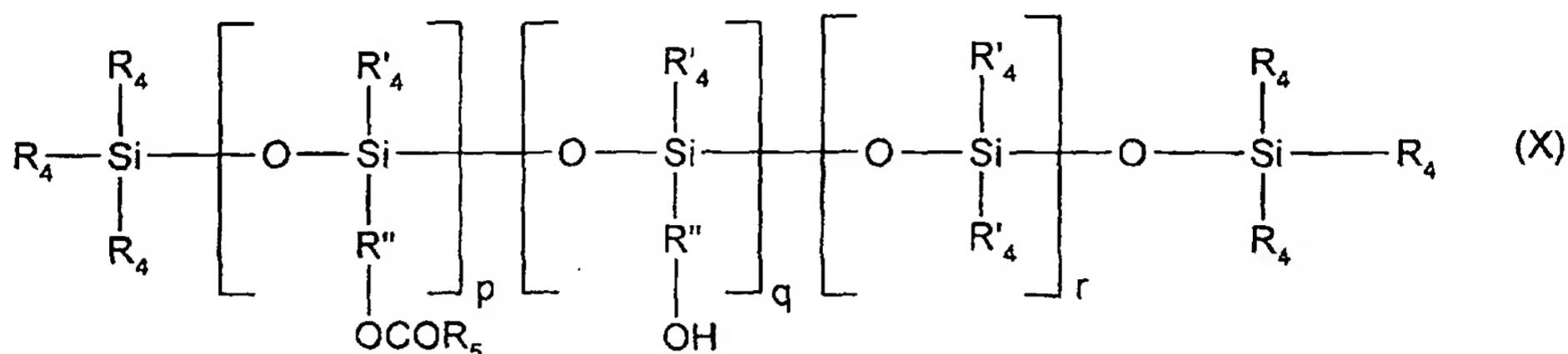
- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la 10 dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;
- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés 15 sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;
- 20 - des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
- des groupements alcoxylés comme le produit commercialisé sous la 25 dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
- des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 répondant à la formule (IX) :



dans laquelle les radicaux R_3 identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle ; au moins 60 % en mole des radicaux R_3 désignant méthyle ; le radical R'_3 est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en C_2-C_{18} ; p est compris entre 1 et 30 inclus ; q est compris entre 1 et 150 inclus ;

5

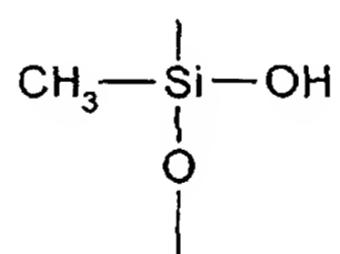
- des groupements acyloxyalkyle tels que par exemple les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732 et répondant à la formule (X) :



dans laquelle :

10 R_4 désigne un groupement méthyle, phényle, $-OCOR_5$, hydroxyle, un seul des radicaux R_4 par atome de silicium pouvant être OH ;
 R'_4 désigne méthyle, phényle ; au moins 60 % en proportion molaire de l'ensemble des radicaux R_4 et R'_4 désignant méthyle ;
 R_5 désigne alkyle ou alcényle en C_8-C_{20} ;

15 R'' désigne un radical alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en C_2-C_{18} ;
r est compris entre 1 et 120 inclus ;
p est compris entre 1 et 30 ;
q est égal à 0 ou est inférieur à 0,5 p, p + q étant compris entre 1 et 30 ; les polyorganosiloxanes de formule (VI) peuvent contenir des groupements :



20

dans des proportions ne dépassant pas 15 % de la somme p + q + r.

- des groupements anioniques du type carboxylique comme par exemple dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou
25 de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255".

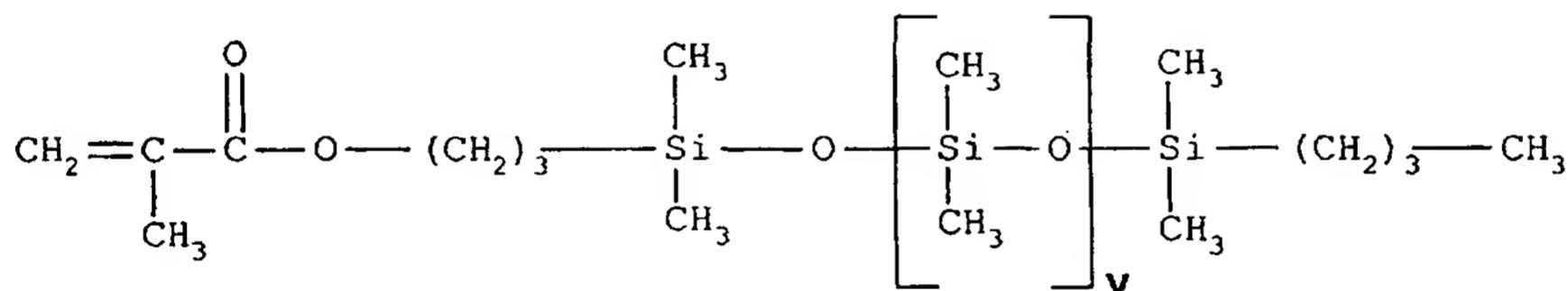
- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

5

Selon l'invention, on peut également utiliser des silicones comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet 10 EP-A-412 704, EP-A-412 707, EP-A-640 105 et WO 95/00578, EP-A-582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- 15 a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
- c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide 25 poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme 30 d'émulsions, de nanoémulsions ou de micréémulsions.

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés conformément à l'invention sont :

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m²/s à 25° C telles que les huiles de la séries DC200 de DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 Cst, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHONE POULENC, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par la société RHONE POULENC ;

10 - la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;

15 - les polysiloxanes à groupements aminés tels que les amodiméthicones ou les triméthylsilylamodiméthicone ;

Les protéines ou hydrolysats de protéines cationiques sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ. Parmi ces composés, on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" ;

25 - les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium et de triméthylstéarylammnonium, vendus sous la dénomination de "Quat-Pro S" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" ;

30 - les hydrolysats de protéines animales portant des groupements triméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Crotein BTA" par la Société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein" ;

- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

5 Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C₁₂ ;

- le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en C₁₀-C₁₈ ;

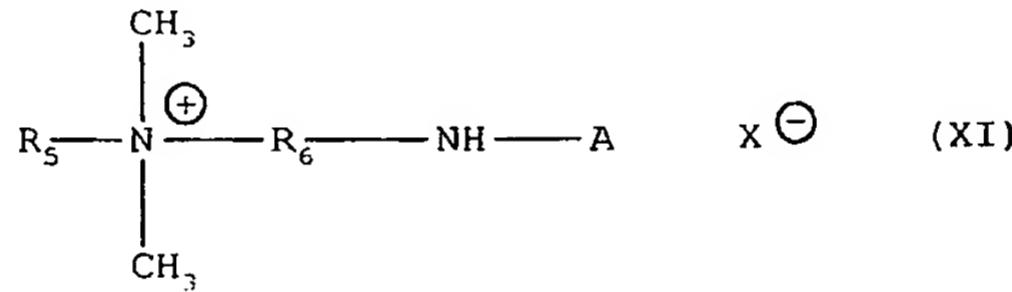
10 - le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C₁₈ ;

- le "Crotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la Société Croda.

15

D'autre protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :



20 dans laquelle X⁻ est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R₅ désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R₆ représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagent Hydrolysate".

25

On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société Croda sous les dénominations "Hydrotriticum WQ ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium Hydrolysed wheat protein", "Hydrotriticum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Laurdimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotriticum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

Selon la présente invention, Les composés de type céramide sont notamment les céramides et/ou les glycocéramides et/ou les pseudocéramides et/ou les néocéramides, naturelles ou synthétiques.

5

Des composés de type céramide sont par exemple décrits dans les demandes de brevet DE4424530, DE4424533, DE4402929, DE4420736, WO95/23807, WO94/07844, EP-A-0646572, WO95/16665, FR-2 673 179, EP-A-0227994 et WO 94/07844, WO94/24097, WO94/10131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

10

Des composés de type céramides particulièrement préférés selon l'invention sont par exemple :

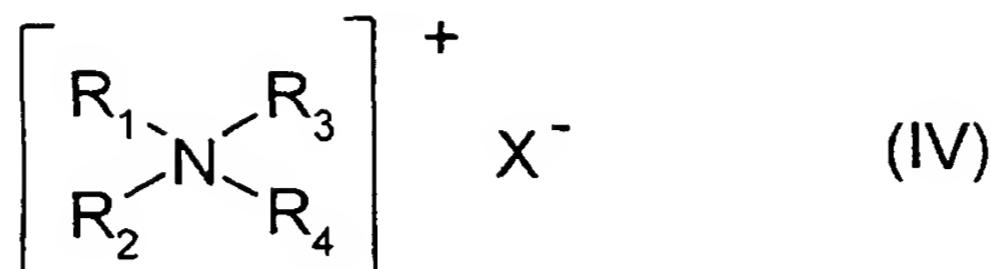
- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhenoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaryl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaryl phytosphingosine,
- le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
- le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .
- le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine

25 ou les mélanges de ces composés.

On peut également utiliser des tensioactifs cationiques parmi lesquels on peut citer en particulier : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire ; les dérivés 30 d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

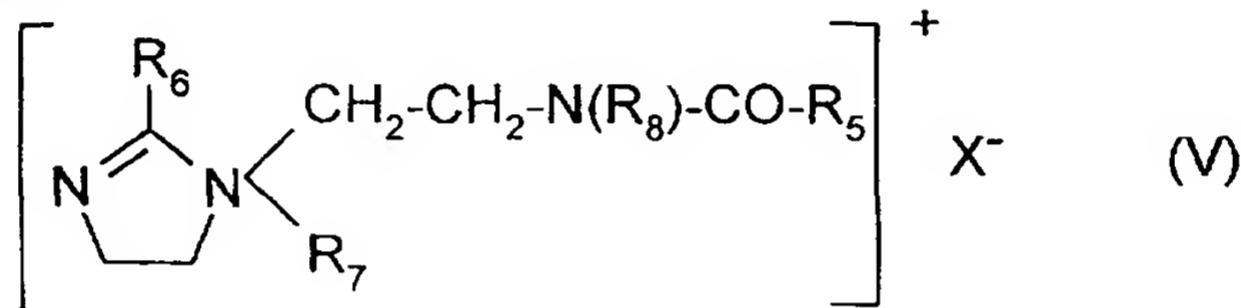
Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux R_1 à R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent 5 comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C_2-C_6), alkylamide, alkyl($C_{12}-C_{22}$)amido alkyle(C_2-C_6), alkyl($C_{12}-C_{22}$)acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2-C_6)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

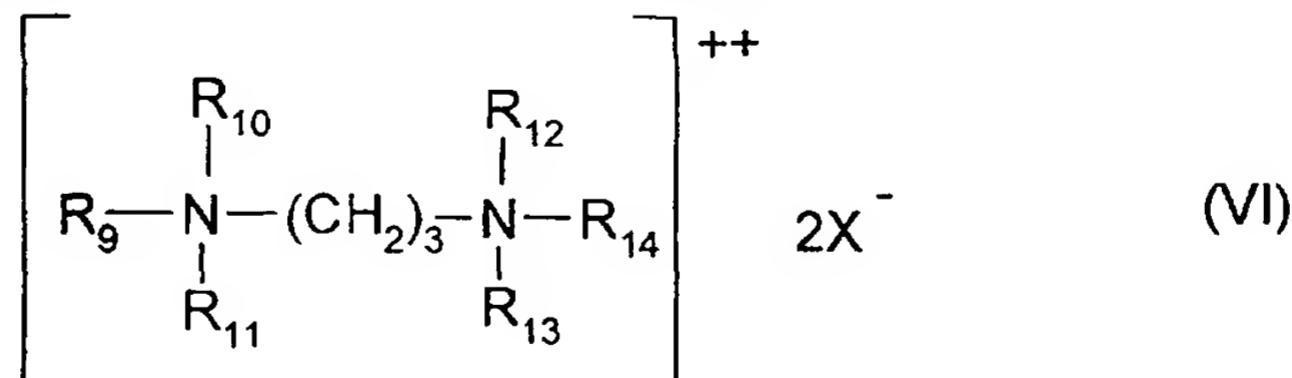
- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :



15 dans laquelle R_5 représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , X est un anion choisi dans le groupe des 20 halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R_5 et R_6 désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_7 désigne méthyle, R_8 désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

25

- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



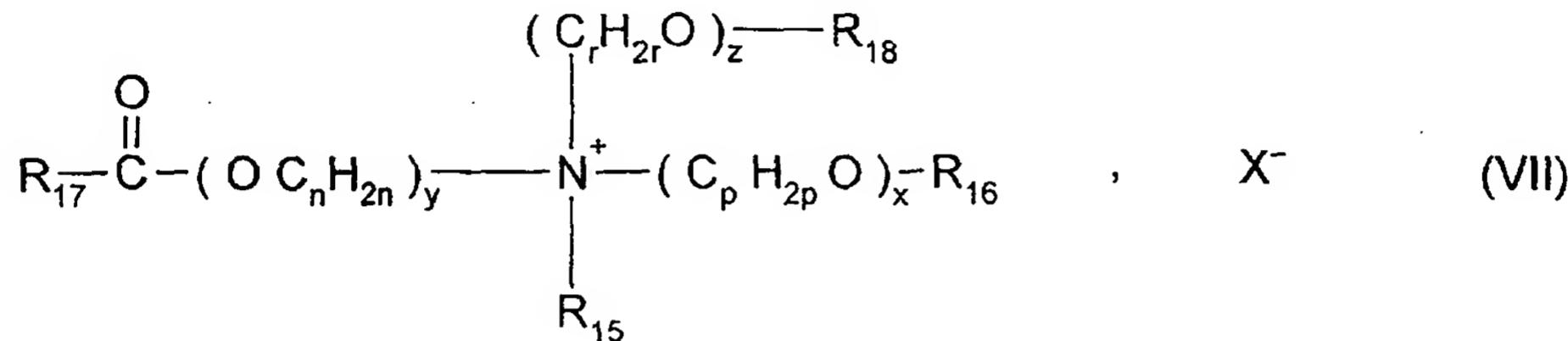
dans laquelle R_9 désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène 30 ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De

tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

5

Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (VII) suivante :

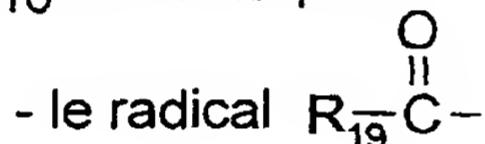


10

dans laquelle :

- R₁₅ est choisi parmi les radicaux alkyles en C₁-C₆ et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C₁-C₆ ;

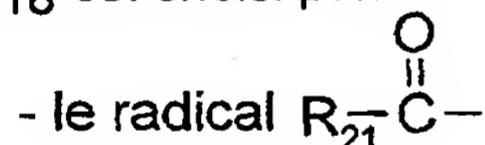
15 - R₁₆ est choisi parmi :



- les radicaux R₂₀ hydrocarbonés en C₁-C₂₂ linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

20 - R₁₈ est choisi parmi :



- les radicaux R₂₂ hydrocarbonés en C₁-C₆ linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

25 - R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₇-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

30 - X⁻ est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R₁₆ désigne R₂₀ et que lorsque z vaut 0 alors R₁₈ désigne R₂₂.

35 Les radicaux alkyles R₁₅ peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence R₁₅ désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

5 Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

Lorsque R₁₆ est un radical R₂₀ hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

10 Lorsque R₁₈ est un radical R₂₂ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

15 Avantageusement, R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

20 De préférence, n, p et r, identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

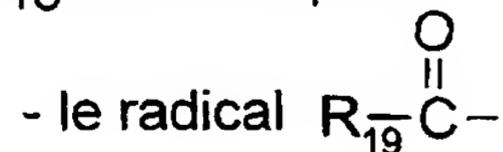
25 L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X⁻ est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

30 On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

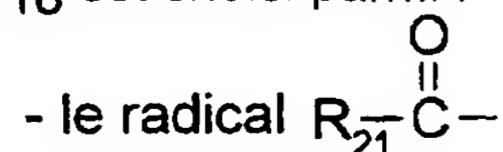
- R₁₅ désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1 ;
- z est égal à 0 ou 1 ;
- n, p et r sont égaux à 2 ;

35 - R₁₆ est choisi parmi :



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂
- l'atome d'hydrogène ;

- R₁₈ est choisi parmi :



40 - l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

5 Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (VII) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium,

10 de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

15

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques.

20 Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

25 De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMNIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

30 On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (IV) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bêhenyltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK.

40

Les alcools gras peuvent être choisis parmi les alcools gras en C₈-C₂₂, linéaires ou ramifiés ; ils sont éventuellement oxyalkylénés avec 1 à 15 moles d'oxyde d'alkylène ou

polyglycérolés avec 1 à 6 moles de glycérol. L'oxyde d'alkylène est de préférence l'oxyde d'éthylène et/ou de propylène.

Plus particulièrement, les alcools gras sont choisis parmi les alcools laurique, myristique, 5 l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléïque, l'alcool isostéarylique, isocétylique et oléique, les alcools lauriques oxyéthylénés de 2 à 8 moles d'oxyde d'éthylène et leurs mélanges.

Les acides gras sont choisis plus particulièrement parmi l'acide myristique, l'acide 10 palmitique, l'acide stéarique, l'acide bénénique, l'acide oléïque, l'acide linoléïque, l'acide linolénique et l'acide isostéarique,

Les dérivés d'alcools gras ou d'acides gras sont notamment les esters d'acides carboxyliques en particulier les esters mono, di, tri ou tétracarboxyliques.

15 Les esters d'acides monocarboxyliques sont notamment les monoesters d'acides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆ et d'alcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

20 Parmi les monoesters, on peut citer le bénénate de dihydroabiétyle ; le bénénate d'octyldodécyle ; le bénénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂-C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryl ; le lactate de linoléyl ; le lactate d'oléyl ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; 25 le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyl ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononanoate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-30 octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

On peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C2-C26.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ;
5 l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le téraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le téraisostéarate de pentaérythrityle ; le téraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate le dicaprate de 10 propylène glycol ; l'éruate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle.

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle et d'isopropyle,
15 le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanate d'isononylique, l'octanoate de cétyle.

20 Les huiles fluorées sont par exemple les perfluoropolyéthers décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-486135 et les composés fluorohydrocarbonées décrites notamment dans la demande de brevet WO 93/11103. L'enseignement de ces deux demandes est totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.
25 Le terme de composés fluorohydrocarbonés désigne des composés dont la structure chimique comporte un squelette carboné dont certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.

Les huiles fluorées peuvent également être des fluorocarbures tels que des fluoramines
30 par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphthalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;

Les perfluoropolyéthers sont par exemple vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS et KRYTOX par la société DU PONT.

Parmi les composés fluorohydrocarbonés, on peut également citer les esters d'acides gras fluorés tels que le produits vendu sous la dénomination NOFABLE FO par la société NIPPON OIL.

5 Il est bien entendu possible de mettre en oeuvre des mélanges d'agents conditionneur.

Selon l'invention, le ou les agents conditionneurs peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

10

Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en poids environ, de préférence entre 3% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

15

Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, ou leurs mélanges.

20
20

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

25

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de

préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ,les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et 10 leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

15 (ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être 20 notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les 25 copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides 30 gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ($C_{10} - C_{14}$) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant 35 particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative)

5 des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C_8-C_{20}) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) bétaïnes ou les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) sulfobétaïnes.

10

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :

15 $R_2\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}(R_3)(R_4)(\text{CH}_2\text{COO}-)$ (2)
dans laquelle : R_2 désigne un radical alkyle dérivé d'un acide $R_2\text{-COOH}$ présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R_3 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R_4 un groupement carboxyméthyle ;
et

20 $R_5\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}(B)(C)$ (3)
dans laquelle :
 B représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$, C représente $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ,
 X' désigne le groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ ou un atome d'hydrogène
 Y' désigne $-\text{COOH}$ ou le radical $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$

25 R_5 désigne un radical alkyle d'un acide $R_9\text{-COOH}$ présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7 , C_9 , C_{11} ou C_{13} , un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les

30 dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges 5 d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

10 On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(C₁₂-C₁₄) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C₁₂-C₁₄)éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C₁₄-C₁₆) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

15 - soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;

20 - soit un agent tensioactif amphotère de type zwittérionique tel que les alkylbétaïnes en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi 25 les épaississants, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines non cationiques, les hydrolysats de protéines non cationiques, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les hydroxyacides, le panthénol, et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des 30 compositions selon l'invention..

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon 35 sa nature et sa fonction.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

En particulier, les compositions selon l'invention sont des compositions détergentes telles que des shampoings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques et cationiques tels que définis ci-dessus.

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après

une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de
5 compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

10

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaisse ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

15

Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporiseurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

20

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

25

Dans les exemples, MA signifie matière active.

Dans les exemples, les noms commerciaux ont les définitions suivantes :

30

EXEMPLE 1

On a réalisé deux compositions de shampooing, l'une conforme à l'invention (composition A) et l'autre comparative (compositions B) :

	A Invention	B
- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	10 gMA	10 gMA
- Cocoylbétaïne	4 gMA	4 gMA
- Inuline quaternisée par du chloro-3 hydroxy-2propyl triméthylammonium (DS~0,5;PM2500)	0,5 g	—
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par de l'épichlorhydrine et quaternisée par de la triéthanolamine (JR 400 de UNION CARBIDE)	—	0,5 g
Polydiméthylsiloxane de viscosité 300.000 cSt (Silicone AK300000 de WACKER)	0,5 g	0,5 g
- Gomme de xanthane	1 g	1 g
- Acide citrique qs pH	7	7
- Eau déminéralisée qs	100 g	100 g

Le mode opératoire était ensuite le suivant : des mèches identiques (2,5 g de cheveux naturels) ont été respectivement traitées (à raison de 1 g de shampooing par mèche) avec un des shampoings du tableau ci-dessus, puis rincées à l'eau après 2 minutes de pause.

On a ensuite comparé à l'aide d'un test d'évaluation sensorielle, le démêlage à l'état mouillé des cheveux traités par ces lotions. Un panel d'experts a également évalué le démêlage et le lissage des cheveux séchés.

10

Le test utilisé a pour objet le classement, par un jury, de chaque série de 2 échantillons en fonction de la facilité du démêlage des cheveux humides ou séchés et du lissage des cheveux séchés. Les 2 mèches de la même série sont présentées simultanément au juge. On lui demande de les classer de 1(meilleur démêlage ou la plus lisse) à 2 (démêlage inférieur ou la moins lisse) puis d'évaluer la différence(peu importante, importante, très importante).

CONCLUSION :

Tous les juges indiquent que les cheveux traités avec la composition A selon l'invention (contenant le mélange d'Inuline cationique et de l'agent conditionneur) se démèlent mieux et sont plus lisses que ceux traités avec la compositions B contenant une cellulose cationique à la place de l'inuline cationique.

5 Sur cheveux mouillés, la différence est peu importante pour 2 juges, importante pour 6 juges et très importantes pour 2 juges.

Sur cheveux séchés, la différence est peu importante pour 3 juges, importante pour 5 juges et très importantes pour 2 juges.

10

EXEMPLE 2

On a réalisé un shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

15	- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	17 g	MA
	- Cocoyl bétaine	2,5 g	MA
	- Cétostéaryl sulfate de sodium	0,75 g	MA
	- Mélange d'alcool cétylique et de		
20	1-(hexadécyloxy)-2-octadécanol	2,5 g	
	- Monoisopropanol amide d'acide de coprah	0,6 g	
	- Polydiméthylsiloxane (300 000 cSt) (DC200 Fluid 300.000 de DOW CORNING)	2,7 g	
	- Gomme d'hydroxypropyl guar quaternisée		
25	par le chlorure 2,3 époxy propyl triméthyl ammonium (JAGUAR C13S)	0,1 g	
	- Chlorure de triméthyl hydroxypropyl ammonioinuline (DS~0,5 ; PM 2500)	1 g	MA
30	- Conservateur qs		
	- Parfum qs		
	- Eau qsp	100 g	

35

EXEMPLE 3

On a réalisé un shampoing conforme à l'invention de composition suivante :

	- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde	
5	d'éthylène	6 g MA
	- N-Cocoyl Amidoéthyl, N carboxy carboxyméthyl glycinate de sodium (MIRANOL C2M CONC NP de RHODIA CHIMIE)	3,6g MA
	- Monoisopropanol amide d'acide de coprah	2 g MA
10	- Chlorure de triméthyl hydroxypropyl ammonioinuline (DS~1,5 ; PM 3900)	0,5 g MA
	- Hydroxyéthyl cellulose réticulée par de l'épichlohydrine et quaternisée par de la triméthylamine (JR 400 de UNION CARBIDE)	0,5 g MA
15	- Conservateur qs	
	- Eau qsp	100 g

20 EXAMPLE 4

On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

	- Chlorure de triméthyl hydroxypropyl ammonioinuline	
25	(DS~1,5 ; PM 3900)	0,5 g MA
	- Chlorure de bénaryl triméthyl ammonium	1,5 g MA
	- Mélange d'alcool cétyl stéarylique et d'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné 33 OE (80/20)	4 g
	- Eau qsp	100 g

30

EXAMPLE 5

On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

35	- Chlorure de triméthyl hydroxypropyl ammonioinuline
----	--

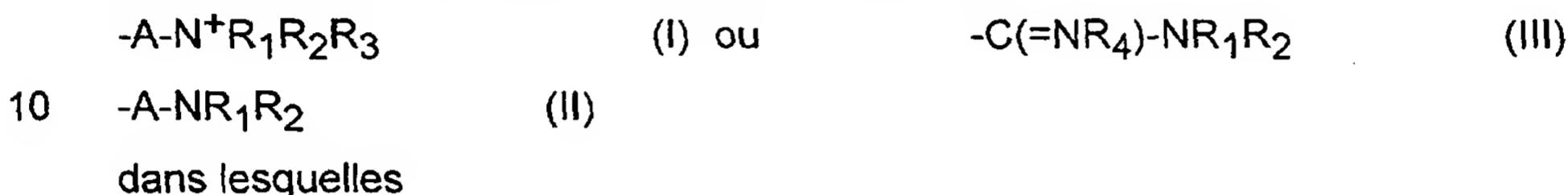
(DS~1,5 ; PM 3900)		0,5 gMA
- Chlorure de bêhenyl triméthyl ammonium		1,5 g MA
- N-oléoyl dihydrosphingosine		0,5 g MA
- Eau	qsp	100 g

5

REVENDICATIONS

1- Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un fructane comportant au moins un groupement amine et au moins un agent conditionneur .

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement amine peuvent est de formules (I) , (II) ou (III) suivante :



A représente un groupement alkylène en C₂-C₆ linéaire ou ramifié, qui comprend éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupes carbonyle, imino, alkylimino, uréthane, hydroxyles, amino, carboxyle ou carbamoyle ;

15 R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou R₁ et R₂ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle, pyrrolidinyle, pipérazinyle, N'-alkylpipérazinyle, N'-(hydroxyalkyl)pipérazinyle,
20 N'-(aminoalkyl)pipérazinyle hexaméthylèneamino ou morpholinyle :

R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₂-C₂₂, alkényle en C₂-C₂₂, alkynyle en C₂-C₂₂, cycloalkyle en C₃-C₂₂, aralkyle en C₇-C₂₂;
R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, carboxyméthyle, phosphonométhyle, éthyle, hydroxyéthyle, propyle, isopropyle, allyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle.

3- Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le groupe A est relié aux unités saccharides du fructane par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène desdites unités.

30

4- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisée par le fait que A représente éthylène, propylène ou 2-hydroxypropylène.

5- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait
que R1 et R2, identiques ou différents, désignent méthyle ou éthyle.

6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le degré de substitution (nombre moyen de groupement amine par unité de monosaccharide) est compris entre 0,1 et 2,5 et en particulier de 0,2 à 2.

5

7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le fructane est l'inuline.

8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait
10 que les agents conditionneurs sont choisis parmi les huiles de synthèse, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras gras et leurs dérivés, les alcools gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

15

9- Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les huiles de synthèse sont des polyoléfines de type polybutène, hydrogéné ou non, ou de type polydécène, hydrogéné ou non.

20 10- Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

25

11- Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 10, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polysaccharides cationiques, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

30

12- Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que ledit cyclopolymère est choisi parmi les homopolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et les copolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

35

13- Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que lesdits dérivés d'éther de cellulose quaternaires sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

5 14- Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que lesdits polysaccharides cationiques sont choisis parmi les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

10 15- Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.

16- Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont des polyorganosiloxanes non volatils choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et 15 résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

17- Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que :

(a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

20 - les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;
- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;
- les polyalkyl(C₁-C₂₀)siloxanes ;

(b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

25 - les polydiméthylméthylphénylesiloxanes, les polydiméthylphénylesiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre 1.10⁻⁵ et 5.10⁻²m²/s à 25°C ;

(c) les gommes de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;

(d) les résines sont choisies parmi les résines constituées d'unités : R₃SiO_{1/2}, R₂SiO_{2/2}, 30 RSiO_{3/2}, SiO_{4/2}

dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

(e) les silicones organo modifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un 35 radical hydrocarboné.

18- Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les gommes de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :

- 5 - polydiméthylsiloxane
- polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges suivants :
- 10 - des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique ; et
- des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

15

19- Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes comportant :

- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;
- b) des groupements aminés substitués ou non ;
- 20 c) des groupements thiols ;
- d) des groupements alcoxylés,
- e) des groupements hydroxyalkyle,
- f) des groupements acyloxyalkyle,
- g) des groupements alkyl carboxyliques,
- 25 h) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,
- i) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfonates,
- j) des groupements hydroxyacylamino.

20- Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes.

35

21- Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les composés de type céramides sont choisis parmi :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- 5 - le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhenoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaryl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaryl 10 phytosphingosine,
- le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
- le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .
- le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine

15 ou les mélanges de ces composés.

22- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent conditionneur est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % 20 et 10 % en poids.

23- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le fructane contenant une fonction amine est présent à une concentration comprise entre 0,05 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de 25 préférence entre 0,1 % et 5 % en poids.

24- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

30

25- Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

35

26- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou
5 d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.

27- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

10 28- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 26, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

15 29- Utilisation d'un fructane tel que défini à l'une des revendications 1 à 7 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent conditionneur.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2795953

N° d'enregistrement
national

FA 574436
FR 9908961

()

()